

3 C3-01

還元剤濃度の調整による
貴金属ナノワイヤーの創製

(京大エネ研) ○森 晃一・佐藤 保雄・足立 基博

Formation of noble metal nanowires under low concentration conditions of reductant
(Institute of Advanced Energy Kyoto University) Mori, Koichi; Sato, Yasuo; Adachi, Motunari

1. ナノオーダーのサイズを持つ銀物質は形状や大きさを制御することにより電気的、光学的、磁気的及び触媒活性などの特性を飛躍させることができる。本研究では金属塩化物を還元して金属微粒子が形成される系において、還元剤濃度を調整することにより微粒子が融合したナノワイヤーのネットワーク構造体を得られたので報告する。

2. (金)微粒子のワイヤー化) 所望濃度の塩化金(Ⅲ)ナトリウム水溶液を 80 ℃にて攪拌した。そこへ所望濃度になるようにクエン酸三ナトリウム(SC)水溶液を加えて反応させた。所定時間ごとに反応液の吸光度測定及びTEM観察を行った。

3. (銀)微粒子のワイヤー化) 所望濃度の硝酸銀水溶液を 5 ℃にて攪拌し、所定濃度になるように水酸化ナトリウム水溶液を加えた。所定時間ごとに反応液の吸光度測定及びTEM観察を行った。

4. 図1に[SC]/[Au] = 0.27の条件下で金微粒子のワイヤー化を行った実験の吸光度を示す。500 ~ 900 nmの間にほぼ一定値の吸収が見られワイヤー化していることを表している。図2に反応開始後 30 分の試料のTEM像を示す。金微粒子が連なってワイヤー化し、それらが2次元平面をネットワーク状に結んでいる様子を示している。吸光度として高くクエン酸濃度を調整することによりワイヤーが安定に存在できる条件が存在することが示唆される。

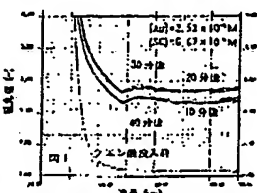


図1: 金ナノワイヤー合成条件での吸光度経時変化

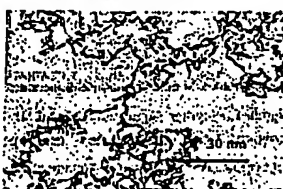


図2: 金ナノワイヤーのTEM像

3 C3-03

電析による水素終端化 Si(111)表面上における Ni ナノワイヤー形成の印加電位依存性
(京大基礎工) ○鈴木秀典・西野哲士・中戸義徳

Potential dependance of formation of electrodepositied Ni nano wires on H-terminated Si(111)

(Faculty of Engineering Science, Osaka University) Hidemori, Suzuki; Imanishi, Akihito; Nakato, Yoshihiro

近年、固体表面上におけるナノ構造形成が注目を集めている。特に物質の自己組織化能を利用したナノ構造形成による、次世代デバイスや新たな機能材料の開発が期待されている。真空中におけるナノ構造形成の報告は多いが、電気化学的手法を用いた報告は少ない。電気化学的手法は、印加電圧、電解液組成など、容易に変化させることのできる因子が多いため、より精密な構造制御ができる可能性を秘めている。我々は以前、水素終端化した Si(111) 表面上へ -1.14 V vs. SCE で Ni を電析したとき、数 μm 以上もある配列した Ni ナノワイヤーが形成されることを報告した。このナノワイヤー形成のメカニズムは Si 表面の step 構造や印加電圧に密接な関係をもつことが分かっているが、詳細はまだ明らかでない。今回、step 構造が制御された微傾斜 Si(111) wafer (<112> 0.36° off) のを用い、水素終端化した表面へ Ni 電析を行い、主に印加電圧の Ni ナノ構造に与える影響を調べた。

<112> 方向へ微傾斜した Si(111) wafer を RCA 洗浄後、5% HF、40% NH₄F に浸漬し、水素化と水素終端化を行った。この wafer をテフロンホルダーへセットし、作用極として用いた。電析は、Si の酸化を防ぐために大気中で所定の負電圧を印加し、これを 0.2 mM NiCl₂ + 0.5 M Na₂SO₄ + H₂SO₄ (pH=1) 電解液中へ浸漬させることにより行った。印加電圧は -1.0 V から -1.4 V vs. SCE まで変化させた。その後、各電圧時の Si 表面の様子を大気中にて tapping-mode AFM で観察し、印加電圧と析出物の形状の関係を明らかにした。

3 C3-02

鋳型法による白金族ナノチューブの創製

(宮崎大工) ○本島 剛・吉村巧己・池田隆之・毛利真司・金田史史・金山 真司・黒木正子・矢田光徳

Synthesis of Platinum and Related Metal Nanotubes by Templatting Method (Fac. Eng., Miyazaki Univ., 8Pac. Sci. & Eng., Saga Univ.) Kijima, Tsuyoshi; Yoshimura, Takumi; Ueda, Takayuki; Mohri, Shinji; Ueta, Masaharu; Uoyama, Shingo; Kuroki, Masakazu; Miyata, Mitsunori

1. 我々は最近、希土類化合物ならびにフェノール系高分子を骨格とするナノチューブを相次いで合成したが、これらの例を含めて、界面活性剤を鋳型とするナノポーラス・ナノチューブ材料の合成には、これまでいずれも単一の界面活性剤が用いられてきた。これに対して、今回、従来とは全く異なる複合鋳型法を開発し、2種類の界面活性剤から成る複合鋳型とする金属イオン種の還元反応により、白金、パラジウム等の貴金属ナノチューブの合成に成功した。

2. 塩化白金の水溶液にポリエチレングリコールアルキルエーテルを加え、80℃に昇温して均一な溶液にし、ポリオキシエチレンソルビタンエステルを加えて攪拌後、20℃まで冷却しては込みモル比 1:1:1:60 (水) の反応混合物を調製した。ついで、同温度でこの反応混合物にヒドラジンを加え、そのまま 24 時間反応させた後、水、アルコールで洗浄、乾燥した。

3. 生成物は黒色粉末であり、TEM像より、外径 6nm、内径 3nm のナノチューブが観察された。計算上の比表面積は、82.3 m²/g である。還元前の反応混合物は、27.5℃で等方性液体から異方性液体に転移し(偏光顕)、25℃で、φ7.4nm のヘキサゴナル相の 100 回折線に帰属される φ=0.4nm の XRD 長周期ピークが観察された。生成物は特定の長径だが、第 1 の界面活性剤が作る単位セルの周囲を第 2 の界面活性剤が取り巻いてできる、疎水部(コア)-親水部-疎水部から成る三重円筒型セルが集合してヘキサゴナル相を形成し、その円筒形疎水部で白金イオンが還元されてチューブが成長するものと考えられる。単一系の単位セルが異なってできるヘキサゴナル相では、その疎水部が連続しているため、同様な還元反応により白金骨格が連続したヘキサゴナル多孔体ができることがすでに報告されている。パラジウム、銀などについても同様なサイズのナノチューブが得られた。

内外径 10nm 以下の環状の貴金属ナノチューブの報告例はこれまでなく、白金族ナノチューブの異様な構造は応用面でもとりわけ大きいと思われる。また、今回開発した複合鋳型法は、金属系にとどまらず、金属錯体を含む広範な系への拡張が見込まれる。



Fig. 1 TEM images of Pt nanotubes

Best Available Copy

3 C3-04

分子集合体を鋳型に用いた
チタニアナノチューブの合成条件
(京大エネ理工研) ○村田雄樹・吉川 通・足立基博

The Synthetic Conditions of Titania Nanotubes Using Template of Molecular Assemblies (Institute of Advanced Energy, Kyoto University) Yutaka Murata, Suwawa Yoshikawa, Motunari Adachi

[序論]我々はこれまで分子集合体による鋳型法を用いて 4 種金属錯体のナノチューブの創製に成功している。その一つであるチタニアナノチューブは optically transparent 膜を形成しており、光触媒や色素増感太陽電池といった光電変換材料として有望である⁽¹⁾。本稿では、このナノチューブ形成に影響するファクターを詳しく検討するため、pH、界面活性剤の種類、合成時間、反応温度などの諸条件の変化がナノチューブ形成に与える影響、そして合成されたこの酸化チタニアナノチューブの特性についての検討を行った。

[実験]界面活性剤は従来のウリルアミン硫酸塩(LAHC)以外に、メアリアルアミン硫酸塩(SAHC)、ジブチルアミンモニウムブロミド(DBAB)を用いた。所定濃度で調製したチタニウムトリイソプロパノールチタネート(TiFPA)とメチルアミン(MA)溶液と、これら界面活性剤水溶液に混合し、313K で攪拌した後 353K で反応させることにより、酸化チタニアナノチューブを合成した。乾燥後、焼成によって粉末状の酸化チタニアナノチューブを得た。この酸化チタニアナノチューブ粉末材料は電子顕微鏡法(TEM)、電子線回折、X 線回折(XRD, CuKα), 77K における窒素吸着等温線測定により、マクラクリゼーションを行った。

[結果と考察]図1に各界面活性剤を用いた酸化チタニアナノチューブ合成試料の窒素吸着等温線を示す。DBAB は水溶液中に分散させると多重ペナクルを形成することが知られている。しかし DBAB を鋳型として得られた試料は、その等温線形状からメソ孔構造を有した材料であることが推測される。窒素吸着等温線の解析により求められた相対湿度は LAHC のみの場合で

6.16nm、DBAB と LAHC の 1:1 混合で 7.6nm、SAHC のみ、DBAB のみでそれぞれ 8.22nm、10.8nm となった。LAHC 系においては、五アモルファス状態で界面活性剤の疎水部の長さに依存した円筒形が形成され、その後シリカをかけたゲル化による過程で結晶化が進行する。この結晶化の過程で、円筒の内径が大きくなることが分かっている。疎水部の長い SAHC を用いると、より内径が大きくなり、DBAB ではさらに大きな内径が得られた。これらの結果はナノチューブ形成において界面活性剤が鋳型となっており、鋳型となる分子集合体の構造により孔構造を制御できることを示唆している。その他、反応時間・焼成時間等の諸条件がナノチューブに与える影響の詳細に関しては発表時に述べる。

図1. 各値ナノチューブの窒素吸着等温線

1) M. Adachi, Y. Murata, M. Harada and S. Yoshikawa, Chem. Lett., 942 (2000)
2) M. Adachi, I. Okada, S. Ngamsatapanasathien, Y. Murata, S. Yoshikawa, Electrochemistry, 70, 6 (2002)

日本化学会第 82 秋季年会, 平成 14 年 9 月 25 日~28 日, 大阪

講演予稿集

平成 14 年 9 月 10 日 発行

日本化学会第 82 秋季年会

発行所 社団法人日本化学会

化学関係学協会連合協議会研究発表会

101-8307 東京都千代田区神田駿河台 1-5

編 集 社団法人日本化学会

(Tel. 03-3292-6161)

発行者 太田暉人

印刷所 三美印刷株式会社

116-0013 東京都荒川区西日暮里 5-9-8

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-195569
(P2000-195569A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 G 9/20		H 0 1 G 9/20	5 H 0 3 2
9/00			
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-367446

(22) 出願日 平成10年12月24日 (1998. 12. 24)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 内 藤 勝 之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 櫻 井 正 敏

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

最終頁に続く

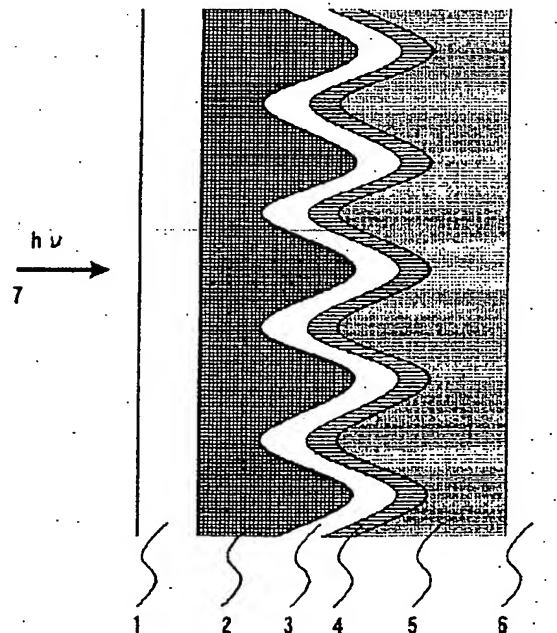
(54) 【発明の名称】 光化学電池およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 色素層による光吸収の量がより多く、より広い波長域で光を吸収することができる光化学電池の提供。

【解決手段】 (1) 半導体電極、(2) 色素層、

(3) 電荷輸送層、および(4) 対向電極が順次積層された構造を有し、少なくとも一方の電極が透明である光電池であって、前記色素層が少なくとも2つの、それぞれ異なる色素からなる色素層が積層された積層色素層であることを特徴とする光化学電池、ならびに前記積層色素層を、半導体層表面に所定の極性に帯電した第1の色素を含む溶液を接触させて吸着させ、次いで、前記第1の色素とは逆極性に帯電した第2の色素を含む溶液を第1の色素と接触させて吸着させる、光化学電池の製造法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】(1)導電体層とその上に積層された半導体層からなる半導体電極、(2)色素層、(3)電荷輸送層、および(4)対向電極が順次積層された構造を有し、少なくとも一方の電極が透明である光電池であって、前記色素層が少なくとも2つの、それぞれ異なった色素からなる色素層が積層された積層色素層であることを特徴とする光化学電池。

【請求項2】前記積層色素層が、吸収スペクトルの長波長側吸収端の差が100~400nmである色素の組み合わせを含んでなる請求項1に記載の光化学電池。

【請求項3】前記積層色素層が、酸化還元電位が互いに異なる色素の組み合わせを含んでなる、請求項1または2に記載の光化学電池。

【請求項4】(1)導電体層とその上に積層された半導体層からなる半導体電極、(2)色素層、(3)電荷輸送層、および(4)対向電極が順次積層された構造を有し、少なくとも一方の電極が透明である光電池の製造法であって、前記半導体層電極の半導体層表面に、所定の極性に帯電した第1の色素を含む溶液を接触させ、前記第1の色素を吸着させる工程と、前記第1の色素とは逆極性に帯電した第2の色素を含む溶液を第1の色素と接触させ、前記第1の色素に第2の色素を吸着させる工程とを有することを特徴とする、光化学電池の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、色素増感型の光化学電池、およびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、半導体層表面に色素を担持させて構成した電極を用いた光化学電池には、たとえば特開平1-220380号、もしくは特表平5-504023号各明細書に記載されている。

【0003】このような光化学電池には、微粒子状の金属酸化物を焼結することにより得られる微細構造を持つ透明半導体電極が用いられるのが一般的である。光化学電池は、通常、これらの透明半導体膜を色素を含有した液体に浸漬し、透明半導体膜表面に色素を実質的に単分子吸着させて色素層を形成させ、液状もしくは固体状の電荷輸送層を介して色素層を対向電極で挟み込むことにより製造される。

【0004】得られた光化学電池は以下の過程を経て動作する。すなわち、透明電極側より入射した光が透明電極および透明半導体膜を通して透明半導体膜表面に担持された色素に到達し、この色素を励起する。励起した色素はすみやかに透明半導体膜へ電子を渡す。透明半導体膜へ渡った電子は透明電極へ到達する。一方、正に帯電した色素は電荷輸送層より電子を受け取り中和する。このように前記した光化学電池は、透明電極と対電極をそれぞれ負極および正極とする色素増感型の光化学電池と

して動作する。

【0005】この光化学電池では、色素が単分子吸着した色素層による光吸収量を十分に大きくするために、半導体層の表面積をできるだけ大きくする必要がある。そのため、nmサイズの半導体微粒子を焼結させ、表面を凹凸にして表面積を大きくしている。しかしながら、前記したような単一の種類の色素が単分子吸着した色素層では、色素の絶対量を増大させることが困難なために十分な光吸収量を達成するためには改良の余地があった。また、そのような単一の種類の色素を用いた色素層では、広いスペクトル範囲を有する太陽光に対して、限られた範囲の波長の光だけしか光吸収できず、より広い波長領域で光吸収が可能となるように改良の余地があった。

【0006】また、表面に凹凸のある色素層と電荷輸送層との接合を確実に取るために、一般に電荷輸送層に液体、例えばヨウ素、が用いられる。用いられる液体が、環境に対して有害なものである場合、液体を使用する光化学電池では液漏れを防ぐシールドを厳重に行うべきである。しかし、長い年月の間シールドを維持することは困難であり、環境に液がもれることへの影響も心配される。このような問題点に対して液状の電荷輸送層の代わりに低分子溶媒を用いないイオン伝導性の固体電解質や電子伝導性の有機固体物質などを用いる全固体光化学電池も提案されている。しかしながら、これら固体光化学電池では液漏れの恐れはないが、新たに電気抵抗の増加によるエネルギー変換効率の低下、凹凸のある微細半導体電極と固体伝導材料との接合が不完全になるための変換効率の低下などが問題となっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の色素増感型の光化学電池は、色素層による光吸収の量の点や、光吸収することのできる波長域の広さの点で改良の余地があった。また、従来の光化学電池では、液状の電荷輸送層を有するものでは液漏れの点で、固体の電荷輸送層を有するものでは電気抵抗の増加によるエネルギー変換効率の低下や電荷輸送層と色素層の接合不良による変換効率の低下の点で、改良の余地があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】【発明の概要】

<要旨>本発明の光化学電池は、(1)導電体層とその上に積層された半導体層からなる半導体電極、(2)色素層、(3)電荷輸送層、および(4)対向電極が順次積層された構造を有し、少なくとも一方の電極が透明である光電池であって、前記色素層が少なくとも2つの、それぞれ異なった色素からなる色素層が積層された積層色素層であることを特徴とするものである。

【0009】また、本発明の光化学電池の製造法は、

(1)導電体層とその上に積層された半導体層からなる半導体電極、(2)色素層、(3)電荷輸送層、および

(4) 対向電極が順次積層された構造を有し、少なくとも一方の電極が透明である光電池の製造法であって、前記半導体層電極の半導体層表面に、所定の極性に帯電した第1の色素を含む溶液を接触させ、前記第1の色素を吸着させる工程と、前記第1の色素とは逆極性に帯電した第2の色素を含む溶液を第1の色素と接触させ、前記第1の色素に第2の色素を吸着させる工程とを有すること、を特徴とするものである。

【0010】<効果>本発明によれば、従来の色素増感型の光化学電池に対して、色素層による光吸収の量がより多く、より広い波長域で光を吸収することができる光化学電池、あるいは液漏れの問題がなく、固体の電荷輸送層を用いることによる電気抵抗の増加によるエネルギー変換効率の低下や電荷輸送層と色素層の接合不良による変換効率の低下がない光化学電池が提供される。

【0011】[発明の具体的説明]

<光化学電池の構造>以下、図面を参照し、本発明の実施形態について説明する。図1に、本発明にかかる光化学電池の一例の断面形状を表すモデル図を示す。半導体電極は、図1に示すように電極1および半導体2から構成される。半導体電極には、例えば図1に示すように、第1の色素層3および第2の色素層4が吸着しており、この上に電荷輸送層5、対向電極6が形成されている。本発明の光化学電池は、2つの電極のうち少なくとも一方が透明であるものであるが、図1に例示した光化学電池では、電極1および半導体2に透明なものを用いており、色素層3および色素層4が入射した光7を吸収した後、半導体2および電荷輸送層5へ電子およびホールを渡すことにより光電変換が起こる。

【0012】なお、図1には、本発明の光化学電池の断面形状のモデル図を示したものであり、そこに描かれた以外の構造、例えば各層間に設けられた中間層、を有することもできる。

【0013】<半導体電極>半導体電極は、電極およびその表面に積層された半導体層からなる。電極には、導電性の材料であれば任意のものを用いることができる。このような材料としては、金属、例えば白金、金、銀、およびその他、が用いられるが、半導体電極を透明半導体電極とする場合には、可視光領域の吸収が少なく導電性の、フッ素やインジウムなどをドーパされた酸化スズ、酸化亜鉛、およびその他の透明導電体が好ましい。これらの導電材料は適当な高分子バインダーや無機バインダーで製膜されたものであってもよい。

【0014】半導体電極は、前記の電極の表面に半導体層が積層されている。この半導体層を形成する半導体には、色素層の色素が光吸収することにより励起された電子を受け取るものであれば任意のものを用いることができる。

【0015】半導体電極を透明半導体電極とする場合には、可視光領域の吸収が少ない半導体を用いることが一

般的である。このような半導体としては、金属酸化物、好ましくは遷移金属の酸化物が挙げられ、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、亜鉛、インジウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンの酸化物、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 BaTiO_3 、 MgTiO_3 、 SrNb_2O_6 のようなペロブスカイト、あるいはこれらの複合酸化物または酸化物混合物が挙げられる。そのほかの半導体も有用であり、例えばGaN、InP、ZnSe、ZnS、InGaP、およびその他が好ましい。

【0016】半導体層の表面は、その上に形成される色素層の面積を大きくして光吸収量を多くするために、平滑でないことが好ましい。通常、半導体は微粒子として電極上に積層されるが、例えば図1に描かれているように不均一な厚さをもつように形成される。その形状は特に限定されないが、半導体表面は樹状構造のように自己相似性を持ったフラクタル形状とすることもできる。

【0017】また、その表面の粗さは、本発明の効果を損なわない範囲で変更することができるが、特に半導体層のラフネスファクターが20未満であることが好ましい。半導体層表面の粗さをこのようにすることで、半導体表面の上に実質的に均一に形成される色素層と、電荷輸送層との接合を十分に保つことができる。特にこの効果は電荷輸送層に固体材料を用いた場合に顕著であり、電荷輸送に対する障害が低減されて、光エネルギー変換効率を高くすることができる。

【0018】<積層色素層>本発明の光化学電池は、少なくとも2つの、それぞれ異なった色素からなる色素層が積層された積層色素層を具備してなる。このような構造を有することにより、色素層が単一であるものと比較して光吸収量を大幅に増やすことができる。また少なくとも二つの色素層を用いることにより吸収スペクトルの範囲を広くすることができる。

【0019】積層色素層を構成する色素層の数は用いる色素の種類、半導体層のラフネスファクターにより一概に言えないが、一般に2層～4層が好ましい。5層以上では電荷輸送層との電荷の授受が十分に行われない恐れがあるので注意が必要である。

【0020】これらの積層色素層を形成する色素層は、それぞれ隣接していることもできるが、各色素層の間に本発明の効果を損なわない範囲で任意の中間層を有することもできる。例えば、2つの色素層の剥離を抑制する接着層としての中間層を設けることもできる。

【0021】本発明に用いることのできる色素は、光化学電池に起電力を発生させることのできる光を吸収するものであれば、任意のものを選択することができる。このような色素として、可視～近赤外光吸収色素、紫外光吸収色素、遠赤外光吸収色素、およびその他が挙げられる。より具体的には(1)可視～近赤外光吸収色素とし

て、例えば、ルテニウム-トリス、ルテニウム-ビス、オスミウム-トリス、オスミウム-ビス型の遷移金属錯体、またはルテニウム-シス-ジアクア-ビピリジル錯体、またはフタロシアニンやポルフィリン、ジチオラート錯体、アセチルアセトナート錯体などのいわゆる金属キレート錯体、およびシアニン色素、メロシアニン色素、ローダミン色素などの有機色素、およびその他

(2) 紫外光吸収色素として、オキサジアゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、クマリン誘導体、スチルベン誘導体、およびその他、ならびに(3) 遠赤外光吸収色素として、芳香環を有する有機化合物、が好ましい。これらの色素は、吸光係数が大きくかつ繰り返しの酸化還元に対して安定であることが好ましい。また色素分子は低分子化合物であってもよいし、また繰り返し単位を有するポリマーであってもよい。

【0022】また、本発明の光化学電池において、積層色素層が、帯電しているか、もしくは帯電しやすい官能基を有する吸着色素層と、その色素層と逆の極性に帯電しているか、もしくは帯電しやすい官能基を有する吸着色素層とが交互に積層された構造を有することが好ましい。

【0023】色素として、帯電した色素、もしくは帯電しやすい官能基を有するものを用いることにより同種の色素間に反発が生じて、単分子吸着層を作成しやすい。色素層が単一の色素が多分子吸着したものであると変換効率の低下の原因となることがあるので、このような単分子吸着層とすることが好ましい。

【0024】一方、このように形成された色素層に、逆の極性に帯電、もしくは帯電しやすい官能基を有する別の色素を用いると、異なる色素間には静電引力が生じて積層構造を容易に形成され、また剥離などの問題を防止することができる。また、形成された色素層に逆の極性に帯電、もしくは帯電しやすい官能基を有するポリマーを用い、さらにポリマーと逆の極性(すなわち、はじめの色素層を形成する色素と同じ極性)に帯電、もしくは帯電しやすい官能基を有する別の色素を用いると、それぞれの層内では反発による単分子層が形成され、隣接する層間には吸引力が働き、堅牢な層構造を形成することができる。

【0025】ここで、負に帯電しやすい官能基としては、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミド基、およびその他のプロトンを解離しやすい官能基が挙げられる。一方、正に帯電しやすい官能基としてはアミノ基、カルボニル基、ホスフィン基、およびその他が挙げられる。このような官能基は色素またはポリマー分子中に複数個ある方が好ましい。

【0026】本発明の光化学電池において、積層色素層を構成するそれぞれの色素層が吸収スペクトルが異なる色素からなることが好ましい。より具体的には、本発明の光化学電池は、前記積層色素層が、吸収スペクトルの

長波長側吸収端の差が100~400nmである色素の組み合わせを含んでなることが好ましい。長波長側吸収端の差が100nm以下ではスペクトルの重なり部分が大きすぎ、逆に400nm以上ではスペクトルに隙間ができるため、光吸収の効率が下がりやすい。ここで、色素の吸収スペクトルにおける長波長側吸収端とは、吸収スペクトルのピークの吸光度に対して、吸光度が0.5%以下になる波長のうち、長波長側のものをさす。吸収スペクトルが異なることにより広い範囲の波長の光を効率よく吸収することができる。

【0027】本発明の光化学電池において、色素間でエネルギー移動が起こる色素の組み合わせを用いることで、色素層間でエネルギー移動が起こり、電荷分離が起こる色素層に光エネルギーを集中させることができるため、エネルギー変換効率を改善することができる。例えば紫外光や赤外光を吸収する色素からエネルギー移動を受けることにより可視光のみを吸収した場合にくらべ、光電池としての出力が大きくなる。エネルギー移動が効率的に起こるためには、一方の色素の蛍光スペクトルが、もう一方の色素の吸収スペクトルと重なる部分があることが必要である。

【0028】本発明の光化学電池において、積層色素層を構成する少なくとも2つの色素は、その酸化還元電位が互いに異なることが好ましい。酸化還元電位を図2で示すように調整することにより、電荷移動が矢印の向きに速やかに起こるようになり、光エネルギー変換効率を高くすることができる。より具体的には、酸化還元電位の差が0.1~0.6Vであることが好ましく、0.2~0.4Vであることがより好ましい。

【0029】特に全固体光化学電池では固体電荷輸送層と色素間は距離が離れやすく、電荷移動速度が遅くなるが、2つの色素の酸化還元電位を調整することで、半導体に注入された電荷と色素に生じる電荷の再結合速度を遅くすることが可能となるため変換効率を高くすることができる。

【0030】本発明の光化学電池はさらに、前記電荷輸送層が動作温度で固体であることを特徴とする。固体であれば射止が簡単にできるし、電池の破損による環境に対する影響を小さくすることができる。本発明の光化学電池においては、少なくとも2つの色素を用いることにより変換効率を改善していること、必要に応じて半導体層表面のラフネスファクターを調整していることにより、従来の光化学電池において問題となった接合不良が改善される。

【0031】<電荷輸送層>電荷輸送層に含有させる電解質としては、一般に光化学電池の電荷輸送層に用いられる材料を任意に用いることができるが、例えばヨウ素を包含するヨウ化物、臭化物、キノン錯体、TCNQ錯体、ジシアノキノンジイミン錯体、およびその他が好ましい。

【0032】また、本発明の光化学電池においては、固体電荷輸送層をもちいることができる。このような電荷輸送層は、液状の電荷輸送層を用いた場合に起こり得る液漏れの可能性がないため好ましいものである。

【0033】固体電荷輸送層としては、例えば、ガラス転移温度が25℃より高い非晶質を作成する有機分子であり、例えばドナー性骨格もしくはアクセプター骨格を2～4個有する低分子化合物、例えば分子量が300～1000のもの、であり、フレキシブルな置換基はなく、球状で剛直な単体化合物であることが好ましい。ここでドナー性骨格としては飽和カロメリ電極子に対する酸化電位が0～+0.8Vであるものが好ましく、+0.2～+0.7Vであるものがより好ましい。アクセプター骨格としては還元電位が-0.2～+0.6Vであるものが好ましく、0～+0.4Vであるものがより好ましい。

【0034】固体電荷輸送層に用いることのできる材料の具体例としては、ドナー骨格としてトリフェニルアミン、ジフェニルアミン、フェニレンジアミンなどの芳香族アミン化合物、ナフタレン、アントラセン、ピレンなどの縮合多環炭化水素、アゾベンゼンなどのアゾ化合物、スチルベンなどの芳香環をエチレン結合やアセチレン結合で連結した構造を有する化合物、アミノ基で置換されたヘテロ芳香環化合物、ボルフィリン類、フクロシアン類などがあげられ、アクセプター骨格としてはキノン類、テトラシアノキノジメタン類、ジシアノキノンジイミン類、テトラシアノエチレン、ピオローゲン類、ジチオール金属錯体などが挙げられる。また、その他固体電荷輸送層に用いることのできる材料として、CuI、AgI、TiI、およびその他の金属ヨウ化物がある。これらの材料は、必要に応じて任意に組み合わせて用いることができる。

【0035】＜対向電極＞対向電極としては、任意の導電性材料を用いることができ、白金や金、銀などの金属、もしくは透明導電体など、前記の半導体電極に用いることのできる材料と同じものが挙げられる。。

【0036】＜光化学電池の製造法＞本発明の光化学電

池の製造法は、前記した光化学電池の製造法において、半導体層電極の半導体層表面を、帯電しているか、もしくは帯電しやすい官能基を有する色素またはポリマーを含んでなる溶液と、前記溶液に含まれる色素またはポリマーと逆の極性に帯電しているか、もしくは帯電しやすい官能基を有する色素またはポリマーの溶液に交互に接触させることにより、色素層として少なくとも2つの、それぞれ異なった色素からなる色素層が積層された積層色素層を形成させること、を特徴とするものである。

10 【0037】ここで、すでに形成されている色素層、またはポリマー層に対して、逆の極性に帯電、もしくは帯電しやすい官能基を有する色素またはポリマーを接触させることで、静電引力および静電斥力により、容易に単分子層を形成させることができる。

【0038】ここで、色素またはポリマーが、多層に吸着してむらができる場合には、色素またはポリマーが溶解するような適当な溶媒で洗浄して余分な色素分子を除去する方が好ましい。

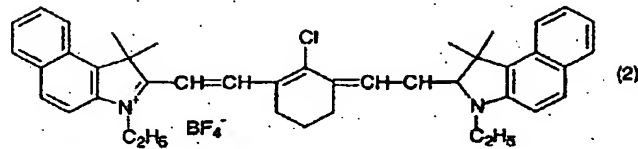
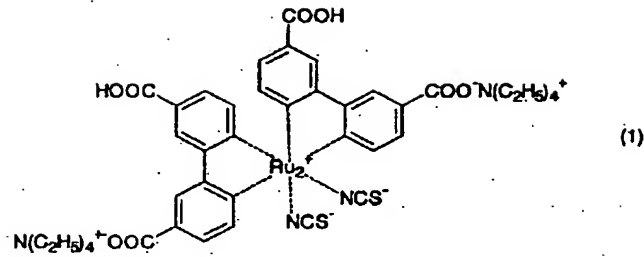
20 【0039】積層色素層以外は、従来の光化学電池の製造において一般的に用いられる方法を任意に組み合わせる用いることができる。

【0040】

【発明の実施の形態】以下の例は本発明を具体的に説明するためのものであって、本発明を限定するものではない。

30 【0041】〔実施例1〕直径10nmの酸化チタン微粒子を1重量%の濃度で水中に分散させた分散液をフッ素コーブした酸化スズなどの透明電極1上に塗布し、400℃で5時間焼成することによりn型の透明半導体層2を得た。ラフネスファクターは1000であった。この透明半導体層2を下記の式(1)で示される色素を含んだアセドニトリル溶媒中に1時間浸漬後、余分な色素を該溶媒で洗った後、下記の式(2)で示される色素を含んだ溶媒中に1時間浸漬後、余分な色素を該溶媒で洗った。

【化1】



【0042】このように積層色素層が形成された電極を白金対向電極が形成されたガラス基板を7 μ mのスペーサーを介してシール剤で封着した。真空下、ヨウ素とテトラエチルアンモニウム沃化物を溶解したプロピレンカーボネート溶液（電荷輸送層）を注入して光化学電池を作成した。第1の色素の酸化電位は飽和カロメリ電極に対し0.8V、吸収端波長は800nm、第2の色素の酸化電位は0.6V、吸収端波長は1020nmであった。

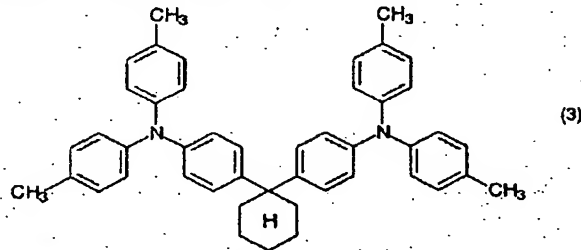
【0043】このようにして得られた光化学電池をワコム社製疑似太陽光源を用いて、750mW/cm²の光量で照射を行い、その光電変換効率をケースレー社のソースメジャーユニット236により計測した。その結果、この光化学電池のエネルギー変換効率は20%であった。

【0044】【比較例1】化学式（1）および（2）で*

*示される二種類色素を用いる代わりに化学式（1）で示される色素のみを用いることを除いては実施例1と同様にして光化学電池を作成した。このようにして得られた光化学電池を、ワコム社製疑似太陽光源を用いて、750mW/cm²の光量で照射を行い、その光電変換効率をケースレー社のソースメジャーユニット236により計測した。その結果、この光化学電池のエネルギー変換効率は10%であった。

【0045】【実施例2】実施例1と同様にして、電極上に半導体層と積層色素層を形成させた。さらに積層色素層の上に、ガラス転移温度78℃である下記の式（3）で示されるドナー性分子のクロロホルム溶液を塗布し、乾燥させ電荷輸送層を作成した。

【化2】



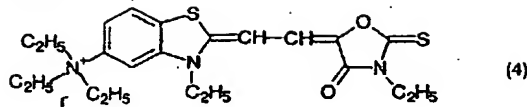
【0046】形成された電荷輸送層の上に金電極を蒸着し、光化学電池を得た。電荷輸送層の酸化電位は飽和カロメリ電極に対し0.1Vであった。このようにして得られた光化学電池を、ワコム社製疑似太陽光源を用いて、750mW/cm²の光量で照射を行い、その光電変換効率をケースレー社のソースメジャーユニット236により計測した。その結果、この光化学電池のエネルギー変換効率は13%であった。

【0047】【比較例2】式（1）および（2）で示される二種類色素を用いる代わりに式（1）で示される色素のみを用いることを除いては実施例2と同様にして光

化学電池を作成した。このようにして得られた光化学電池を、ワコム社製疑似太陽光源を用いて、750mW/cm²の光量で照射を行い、その光電変換効率をケースレー社のソースメジャーユニット236により計測した。その結果、この光化学電池のエネルギー変換効率は5%であった。

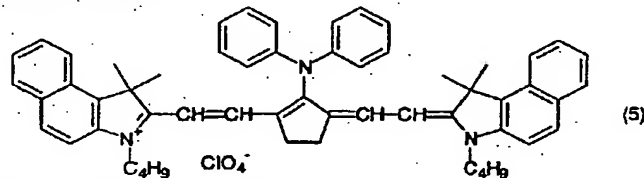
【0048】【実施例3】化学式（2）で示される色素を用いる代わりに、下記の式（4）で示される色素を用いることを除いては実施例1と同様にして光化学電池を作成した。化学式（4）で示される色素の酸化電位は0.7V、吸収端波長は550nmであった。

【化3】



【0049】式(4)の色素は可視光蛍光が見られるが、光化学電池内では蛍光が観測されず、励起エネルギーが式(1)で示される色素に移動していることが示された。このようにして得られた光化学電池を、ワコム社製疑似太陽光源を用いて、750mW/cm²の光量で光照射を行い、その光電変換効率をケースレー社のソースメジャーユニット236により計測した。その結果、この光化学電池のエネルギー変換効率は22%であった。

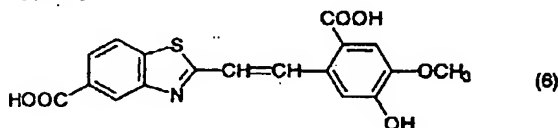
*



【0051】このように積層色素層が形成された電極を白金対向電極が形成されたガラス基板を7μmのスペーサーを介してシール剤で封着した。真空中、ヨウ素とテトラエチルアンモニウム沃化物を溶解したプロピレンカーボネート溶液(電荷輸送層)を注入して光化学電池を作成した。式(5)で示される色素の酸化電位は飽和カロメリ電極に対し0.3V、吸収端波長は1000nmであった。このようにして得られた光化学電池を、ワコム社製疑似太陽光源を用いて、750mW/cm²の光量で光照射を行い、その光電変換効率をケースレー社のソースメジャーユニット236により計測した。その結果、この光化学電池のエネルギー変換効率は24%であった。

【0052】【実施例5】直径10nm酸化チタン微粒子を1重量%の濃度で水中に分散させた分散液をフッ素ドープした酸化スズなどの透明電極1上に塗布し、350℃で5時間焼成することによりn型の透明半導体層2を得た。ラフネスファクターは19であった。この透明半導体層2を式(1)で示される色素を含んだアセトニトリル溶媒中に1時間浸漬後、余分な色素を該溶媒で洗った後、式(4)で示される色素を含んだ溶媒中に1時間浸漬後、余分な色素を該溶媒で洗った。さらに下記の式(6)で示される、酸化電位が0.2Vで長波長側吸収端が460nmの色素を含んだ溶媒中に1時間浸漬後、余分な色素を該溶媒で洗った。

【化5】



このように積層色素層が形成された電極の積層色素層の

*【0050】【実施例4】直径10nmの酸化チタン微粒子を重量比にして1%水中に分散させた分散液をフッ素ドープした酸化スズなどの透明電極1上に塗布し、400℃で5時間焼成することによりn型の透明半導体層2を得た。ラフネスファクターは1000であった。この透明半導体層2を式(1)で示される色素を含んだアセトニトリル溶媒中に1時間浸漬後、余分な色素を該溶媒で洗った後、式(2)で示される色素を含んだ溶媒中に1時間浸漬後、余分な色素を該溶媒で洗った。さらに下記の式(5)で示される色素を含んだ溶媒中に1時間浸漬後、余分な色素を該溶媒で洗った。

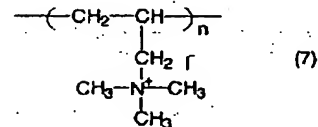
【化4】

上に式(3)で示されるドナー性分子のクロロホルム溶液を塗布し、乾燥させて電荷輸送層を作成した。その上にさらに金電極を蒸着し、光化学電池を得た。

【0053】このようにして得られた光化学電池を、ワコム社製疑似太陽光源を用いて、750mW/cm²の光量で光照射を行い、その光電変換効率をケースレー社のソースメジャーユニット236により計測した。その結果、この光化学電池のエネルギー変換効率は15%であった。

【0054】【実施例6】実施例5において、式(4)の代わりに下記の式(7)で示されるポリマーを用いることを除いては実施例5と同様にして光化学電池を得た。このようにして得られた光化学電池を、ワコム社製疑似太陽光源を用いて、750mW/cm²の光量で光照射を行い、その光電変換効率をケースレー社のソースメジャーユニット236により計測した。その結果、この光化学電池のエネルギー変換効率は13%であった。

【化6】



【0055】

【発明の効果】本発明によれば、従来の色素増感型の光化学電池に対して、色素層による光吸収の量がより多く、より広い波長域で光を吸収することができる光化学電池、あるいは液漏れの問題がなく、固体の電荷輸送層を用いることによる電気抵抗の増加によるエネルギー変換効率の低下や電荷輸送層と色素層の接合不良による変換効率の低下がない光化学電池が提供されることは、

【発明の概要】の項に前記したとおりである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光化学電池の一例の断面形状を表すモデル図。

【図2】本発明の光化学電池のエネルギー準位の一例を表すモデル図。

【符号の説明】

1 透明電極

* 2 透明半導体層

3 第1の色素層

4 第2の色素層

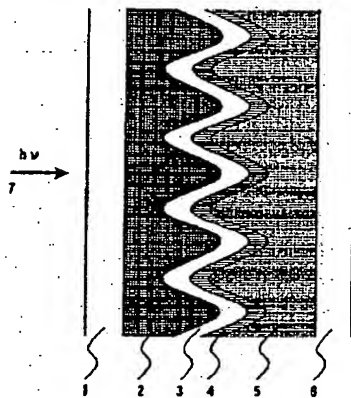
5 電荷輸送層

6 対向電極

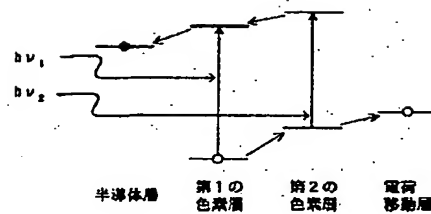
7 入射光

*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 成典
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 堀口 昭宏
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 5F051 AA14

5H032 AA06 AS16 BB10 EE07 EE16

EE18 HH07